

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003426

International filing date: 23 February 2005 (23.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-053048
Filing date: 27 February 2004 (27.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

23.02.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 2 7 日
Date of Application:

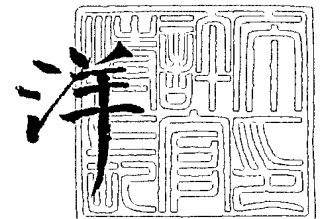
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 3 0 4 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 5 3 0 4 8]

出 願 人 株式会社荏原製作所
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PEB-0023
【提出日】 平成16年 2月27日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08J
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 丁目 2 番 1 号 株式会社荏原総合研究所
 内
 【氏名】 堤 治
【特許出願人】
 【識別番号】 000000239
 【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所
【代理人】
 【識別番号】 230104019
 【弁護士】
 【氏名又は名称】 大野 聖二
 【電話番号】 03-5521-1530
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106840
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 森田 耕司
 【電話番号】 03-5521-1530
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105991
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田中 玲子
 【電話番号】 03-5521-1530
【選任した代理人】
 【識別番号】 100114465
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 北野 健
 【電話番号】 03-5521-1530
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 185396
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

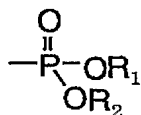
【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

少なくとも二つのポリマーセグメントを有する共重合体であって、少なくとも一つのポリマーセグメントが下記一般式（１）で示されるホスホリル誘導体を含み、少なくとも一つのポリマーセグメントがホスホリル誘導体を含まないことを特徴とする共重合体。

【化 1】

(1)



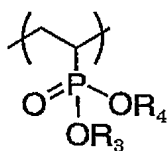
（R₁、R₂は、それぞれ独立に、炭化水素、芳香環、水素、金属またはオニウムイオンを示す。）

【請求項 2】

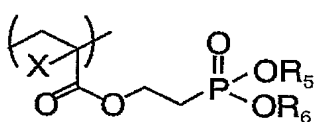
ホスホリル誘導体を含むポリマーセグメントが、下記一般式（２）ないし（５）から選ばれる少なくとも一つの重合単位を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の共重合体。

【化 2】

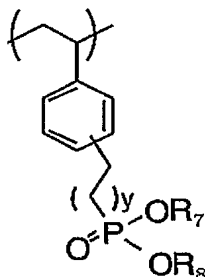
(2)



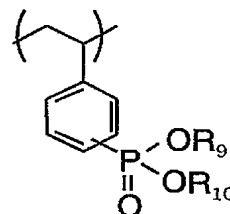
(3)



(4)



(5)



（R₃～R₁₀はそれぞれ独立に、炭化水素、芳香環、水素、金属またはオニウムイオンを、XはHまたはCH₃を、yは0～5の整数を示す。）

【請求項 3】

ブロック共重合体であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の共重合体。

【請求項 4】

ホスホリル誘導体を含まないポリマーセグメントの少なくとも一つが、ポリスチレン誘導体であることを特徴とする、請求項 3 に記載の共重合体。

【請求項 5】

グラフト共重合体であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の共重合体。

【請求項 6】

ホスホリル誘導体がホスホン酸またはその塩であることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 7】

ラジカル重合法により合成されることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかに記載の共重合体を含む組成物。

【請求項 9】

請求項 1～7 のいずれかに記載の共重合体または請求項 8 に記載の組成物からなるイオン交換体。

【請求項 10】

請求項 1～7 のいずれかに記載の共重合体または請求項 8 に記載の組成物からなるイオン吸着剤。

【請求項 11】

請求項 1～7 のいずれかに記載の共重合体または請求項 8 に記載の組成物からなる高分子電解質。

【請求項 12】

請求項 1～7 のいずれかに記載の共重合体または請求項 8 に記載の組成物からなるイオン伝導体。

【請求項 13】

請求項 1～7 のいずれかに記載の共重合体または請求項 8 に記載の組成物からなるプロトン伝導体。

【請求項 14】

請求項 1～7 のいずれかに記載の共重合体または請求項 8 に記載の組成物を成形加工して得られる成形品。

【請求項 15】

共重合体における各々のポリマーセグメントがミクロ相分離することを特徴とする請求項 14 に記載の成形品。

【請求項 16】

イオン交換体、イオン吸着剤、高分子電解質、イオン伝導体またはプロトン伝導体であることを特徴とする請求項 14 または 15 に記載の成形品。

【書類名】 明細書**【発明の名称】** ホスホリル基を有する共重合体およびその成形品**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ホスホリル誘導体を含むポリマーセグメントを有することを特徴とする共重合体および該共重合体を含む組成物およびそれらの成形品に関する。また本発明は、該共重合体およびそれを含む組成物からなるイオン交換体および高分子電解質に関する。さらに詳しくは、本発明は、電気脱塩式純水製造装置、製塩装置、海水や廃液からの金属回収装置、電解合成、二次電池、燃料電池、イオンセンサー、ガスセンサー等のデバイスに好適に用いられる安価なイオン吸着剤、高分子電解質、イオン交換体、イオン伝導体、およびプロトン伝導体に応用できる共重合体およびその組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

電気脱塩式純水製造装置、海水からの製塩装置、海水や廃液からの金属の回収装置、電解合成、二次電池、燃料電池、イオンセンサー、ガスセンサー等のデバイスにおいては、イオン吸着剤、高分子電解質、イオン交換体、イオン伝導体あるいはプロトン伝導体が種々の形状で用いられる。これらの部材は上記のデバイスにおいて最も重要な構成要素であり、デバイスの性能に最も大きな影響を及ぼすものである。

【0003】

従来、これらの部材には、ダイヤイオン（三菱化学社、登録商標）に代表されるポリスチレンスルホン酸系の高分子イオン交換体を用いられてきた。ポリスチレンスルホン酸系高分子は、スチレンスルホン酸のラジカル重合やポリスチレンのスルホン化により安価に合成できる。しかしながら、この高分子は親水性が高いため、水に溶ける、あるいは水中で膨潤して機械的強度が低下するという問題がある。この問題を克服するために、一般的にはジビニルベンゼンのような二官能性のモノマーを用いて化学的に架橋し、三次元網目構造を導入することが行われている。しかしながら、架橋した高分子はいかなる溶媒に対しても不溶かつ不融であり、任意の形状のイオン交換体の成形品を、溶媒キャスト法、スピコート法、熔融プレス法、熔融押出し法または射出成形法等の一般的な成形加工法により得ることは容易ではない。

【0004】

特開 2003-142125 号公報には、ミクロ相分離構造を形成するポリスチレンスルホン酸系高分子化合物が開示されている（特許文献 1 参照）。これは、溶媒キャスト法による成形加工が可能とされている。しかし、これらの芳香族スルホン酸を酸性溶液中で 100℃ 以上に加熱すると、脱スルホン酸が起こることが知られている。これは、この条件下ではスルホン化反応の化学平衡が逆方向（すなわち脱スルホン化の方向）に移動するためである。従って、これらの部材が使用される酸性環境下においては、芳香族スルホン酸は化学的な安定性が低く、短時間で材料が劣化するという問題がある。

【0005】

ポリスチレンスルホン酸系以外の材料としては、ナフイオン（DuPont 社、登録商標）に代表されるフッ素系樹脂が用いられる。この材料は全フッ素化高分子の側鎖にスルホン酸が導入された構造をもち、化学的安定性が極めて高いという特徴がある。またこのポリマーは、疎水性の全フッ素化高分子と親水性の側鎖スルホン酸が相分離構造を示し、親水性部分が膨潤しても疎水部は膨潤しないため水中で十分な機械的強度を保持できる。このような特徴があるため、耐腐食性を要求される食塩電解用隔膜や燃料電池用プロトン伝導体として応用されている（特許文献 2 参照）。しかしながら、これらフッ素系樹脂は非常に高価である。またフッ素を含むため廃棄過程における燃焼処理によりフッ化水素、フッ素およびフルオロカーボン等の有害ガスを発生する可能性があり、これら有害ガスを大気中に放出しない特別な配慮を行う必要がある。このため、ハロゲンフリーで同様な化学的安定性を示す材料が求められている。

【0006】

特開 2003-257238 号公報には、ホスホン酸基を有するポリマーを多孔質膜に担持させるプロトン伝導性膜が開示されている（特許文献 3 参照）。しかし、これは、機械的強度を得るために多孔質膜を用いる必要があり、また、モノマーを含浸させた多孔質膜中でポリマーを生成させるため、製造が煩雑となる。

【0007】

その他にも、二次電池のイオン伝導体においては、ポリエチレンオキシドに代表されるポリエーテル系高分子が用いられている。これらの材料に各種金属塩をドープすることにより発現するイオン伝導性を応用して、高分子電池、各種センサーに利用されている。しかし、これらの材料はゲル状であり、自立膜として機械的強度が求められる分野で使用することはできない。

【0008】

【特許文献 1】 特開 2003-142125 号公報

【特許文献 2】 特開 2003-261697 号公報

【特許文献 3】 特開 2003-257238 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、電気脱塩式純水製造装置、海水からの製塩装置、海水や廃液からの金属回収装置、電解合成、二次電池、燃料電池、イオンセンサー、ガスセンサー等のデバイスに好適に用いられるイオン吸着剤、高分子電解質、イオン交換体、イオン伝導体、およびプロトン伝導体について、安価で化学的安定性に優れ、機械的強度が高く、さらにハロゲン元素を含まず廃棄時における環境負荷の低い高分子および組成物、成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記の諸問題を解決すべく鋭意検討した結果、スルホニル基に比して酸性条件下でも化学的に安定なホスホリル誘導体を含むポリマーセグメントを有する共重合体が、上記諸特性を満足することを見いだした。なお、異種ポリマーが化学的に共有結合された共重合体が、特にブロック共重合体あるいはグラフト共重合体である場合は、自発的にミクロ相分離構造を示すことが報告されている（Hashimoto, T. et al., *macromolecules* 1998, 31, 3815）。このため、このような共重合体は、ハロゲン元素を一切含まなくとも前述のフッ素系樹脂と同様にミクロ相分離構造を示す。疎水性のポリマーセグメントとホスホリル誘導体を含むポリマーセグメントを組み合わせた共重合体は、疎水性のポリマー相により形状を保持できるため、ホスホリル誘導体を含むポリマーが膨潤するような条件下でも、化学的に架橋しなくとも十分な機械的強度を示すことを本発明者は見いだした。このような共重合体は架橋していないため熱可塑性があり、一般的な成形加工法により容易に任意の形状の成形品を得ることができる。さらに、ハロゲンフリーであるため安価でかつ廃棄時の環境負荷も小さいという特徴を有する。本発明は、これらの知見をもとに完成されたものである。

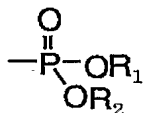
【0011】

すなわち、本発明は、少なくとも二つのポリマーセグメントを含む共重合体であって、少なくとも一つのポリマーセグメントが下記一般式（1）で示されるホスホリル誘導体を含み、少なくとも一つのポリマーセグメントがホスホリル誘導体を含まないことを特徴とする共重合体である。

【0012】

【化3】

(1)



(R₁、R₂は、それぞれ独立に、炭化水素、芳香環、水素、金属またはオニウムイオンを示す。)

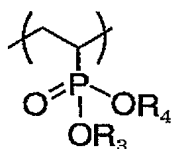
【0013】

また、本発明はホスホリル誘導体を含むポリマーセグメントが、下記一般式(2)ないし(5)から選ばれる少なくとも一つの重合単位を含むことを特徴とする上記の共重合体である。

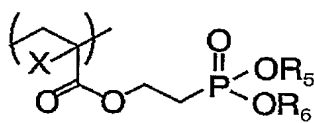
【0014】

【化4】

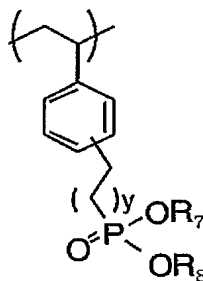
(2)



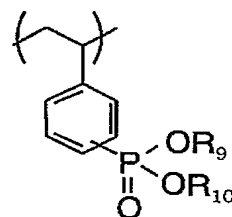
(3)



(4)



(5)



(R₃～R₁₀はそれぞれ独立に、炭化水素、芳香環、水素、金属またはオニウムイオンを、XはHまたはCH₃を、yは0～5の整数を示す。)

【0015】

さらに、本発明は、ブロック共重合体またはグラフト共重合体であることを特徴とする上記の共重合体である。

【0016】

また、本発明は、ホスホリル誘導体を含まないポリマーセグメントの少なくとも一つが、ポリスチレン誘導体であることを特徴とする、上記の共重合体である。

【0017】

また、本発明は、ホスホリル誘導体がホスホン酸またはその塩であることを特徴とする、上記の共重合体である。

【0018】

さらに、本発明は、ラジカル重合により合成されることを特徴とする上記の共重合体である。

【0019】

また、本発明は、上記の共重合体を含む組成物である。

【0020】

さらに、本発明は、上記の共重合体または上記の組成物からなるイオン交換体、イオン吸着剤、高分子電解質、イオン伝導体、プロトン伝導体である。

【0021】

また、本発明は、上記の共重合体または上記の組成物を成形加工して得られる成形品である。

【0022】

さらに、本発明は、共重合体における各々のポリマーセグメントがミクロ相分離するこ

とを特徴とする上記の成形品である。

【0023】

また、本発明は、イオン交換体、イオン吸着剤、高分子電解質、イオン伝導体またはプロトン伝導体であることを特徴とする上記の成形品である。

【発明の効果】

【0024】

本発明の共重合体は、ホスホリル誘導体を含まないポリマー相により形状を保持できるため、ホスホリル誘導体を含むポリマー相が膨潤するような条件下でも、化学的に架橋しなくとも十分な機械的強度を示す。そして、このような共重合体は架橋していないため、熱可塑性があり、一般的な成型加工法により容易に任意の形状の成形品を得ることができる。さらに、ハロゲンフリーであるため安価でかつ廃棄時の環境負荷も小さいという特徴を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明において、共重合体は少なくとも二つのポリマーセグメントが化学的に結合された高分子化合物であり、ホスホリル誘導体を含むポリマーセグメントを少なくとも一つ有する。共重合体は、ポリマーセグメントが同一主鎖中にあるブロック共重合体でもよく、幹となる主鎖からポリマーセグメントが枝分かれして結合したグラフト共重合体でもよい。

【0026】

本発明の共重合体は、ホスホリル誘導体を含むポリマーセグメントを高分子全体に対してモノマー単位当たり5mol%～95mol%、好ましくは10mol%～70mol%含有する。

【0027】

ホスホリル誘導体は前述のごとく一般式(1)で表される構造を有し、主鎖に直接結合していてもよく、または炭化水素や芳香環を挟んで主鎖と結合していてもよい。

【0028】

また、一般式(1)～(5)中の $R_1 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立に炭化水素、芳香環、水素、金属またはオニウムイオンを示し、それぞれの $R_1 \sim R_{10}$ は同一であっても、異なってもよいが、合成が容易であるという観点からは同一である方が好ましい。 $R_1 \sim R_{10}$ が炭化水素である場合の例としては、炭素数が、好ましくは1～18、より好ましくは1～9、さらに好ましくは2～5、最も好ましくは2～4である鎖状炭化水素が挙げられる。これらは、飽和であっても不飽和であってもよく、炭化水素鎖の末端あるいは鎖中に置換基あるいは分枝構造を有していてもよい。また、 $R_1 \sim R_{10}$ が炭化水素である場合の他の例としては、置換基を有していてもよい5～7員環の炭化水素環または複素環が挙げられる。

【0029】

$R_1 \sim R_{10}$ が芳香環である場合の例としては、たとえば、単環のベンゼン環でもよく、ナフタレン環、アントラセン環のような縮合環でもよい。また、ピリジン環やピリミジン環、チオフェン環などの複素環でもよい。これらは置換基を有していてもよい。

【0030】

$R_1 \sim R_{10}$ が金属である場合の例としては、例えば Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cs^+ を挙げることができる。これらは、価数に応じて配位数が変わるものでもよい。また、これらは、共有結合していてもよく、イオン結合していてもよく、また配位結合していてもよい。

【0031】

$R_1 \sim R_{10}$ がオニウムイオンである場合の例としては、アンモニウム、ホスホニウム、オキシニウム、スルホニウムなどが挙げられる。

【0032】

$R_1 \sim R_{10}$ が水素である共重合体は、 $R_1 \sim R_{10}$ が炭化水素、芳香環、金属イオンまたは

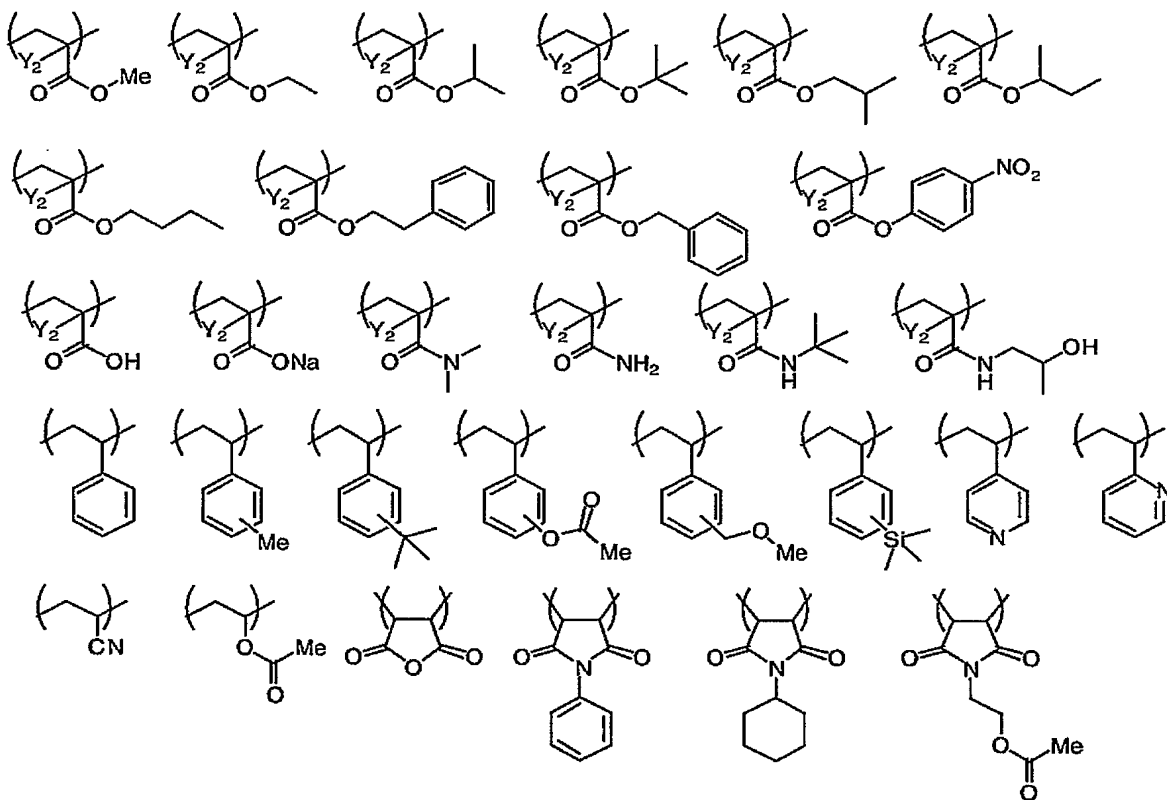
オニウムイオンである共重合体の加水分解やイオン交換により得ることができる。また、対応する $R_1 \sim R_{10}$ が水素であるモノマーから、直接重合して得てもよい。

【0033】

本発明の共重合体において、ホスホリル誘導体を含まないポリマーセグメントとしては特に制限はないが、化学的に安定であり加工性のよい熱可塑性高分子が好ましい。具体的には下記一般式で例示される構造のものを挙げることができる。

【0034】

【化5】



(Y_2 は、HまたはMeを示す。)

【0035】

本発明の共重合体の分子量の下限については、特に制限はないが、数平均分子量が好ましくは5,000以上、さらに好ましくは10,000以上である。また、分子量の上限についても、特に制限はないが、好ましくは、5,000,000以下、さらに好ましくは1,000,000以下である。また、分子量分布についてもその広狭には特に制限はなく、様々なものを充当することが可能である。

【0036】

本発明の共重合体の具体例を下記表1に示すが、これらに限定されるものではない。なお表1に示す共重合体は本発明の実施例に記載の方法や、C. J. Hawker, et al., Chem. Rev. 2001, 101, 3661またはM. Kamigaito, et al., Chem. Rev. 2001, 101, 3689に記載のリビングラジカル重合法、N. Hadjichristidis, et al., Chem. Rev. 2001, 101, 3747に記載のリビングアニオン重合法、WO00/09797などに記載の放射線グラフト法またはこれらに準ずる公知の方法にて製造できる。

【0037】

本発明の組成物は、本発明の共重合体を含むものであり、本発明の共重合体のほか、添加剤として各種高分子化合物や各種低分子化合物を含んでもよい。添加剤の例としては、可塑剤、安定剤、離型剤、各種溶剤、イオン伝導性を向上させることを目的とした各

種塩、重合性官能基を有するモノマーなどが挙げられる。

【0038】

このようにして得られた本発明の共重合体は、化学的安定性、イオン交換能、金属に対する配位能、電気化学特性などの各種特性を有し、ホスホリル誘導体を含むポリマーセグメントが膨潤するような条件下においても相分離構造により高い機械的強度を保持することが可能となる。

【0039】

本発明の成型品は、本発明の共重合体または本発明の組成物を成形加工することにより得ることができる。成形加工の方法としては、特に制限はなく、例えば、溶媒キャスト法、スピンコート法、溶融プレス法、溶融押出し法または射出成形法等の一般的な成形加工法により成形することができる。

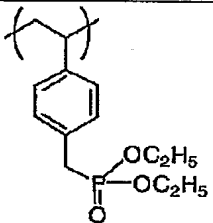
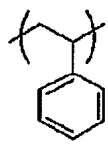
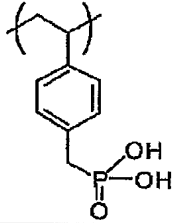
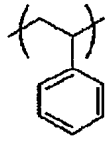
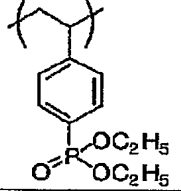
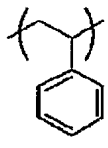
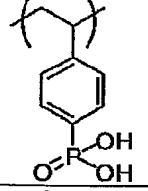
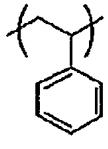
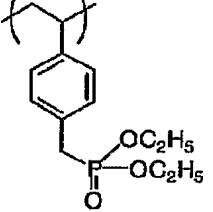

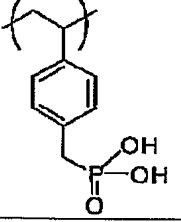

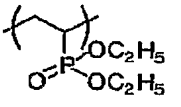
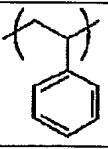
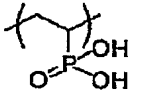
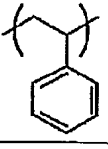
【0040】

本発明の共重合体、組成物および成型品は、各種イオン交換体、イオン吸着剤、高分子電解質、イオン伝導体、プロトン伝導体に応用できる。

【0041】

【表 1】

表 1

共重合体名	ホスホリル 誘導体を含む ポリマーセグメント	ホスホリル 誘導体を含まない ポリマーセグメント
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		

【0042】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に制限されるものではない。

【実施例 1】

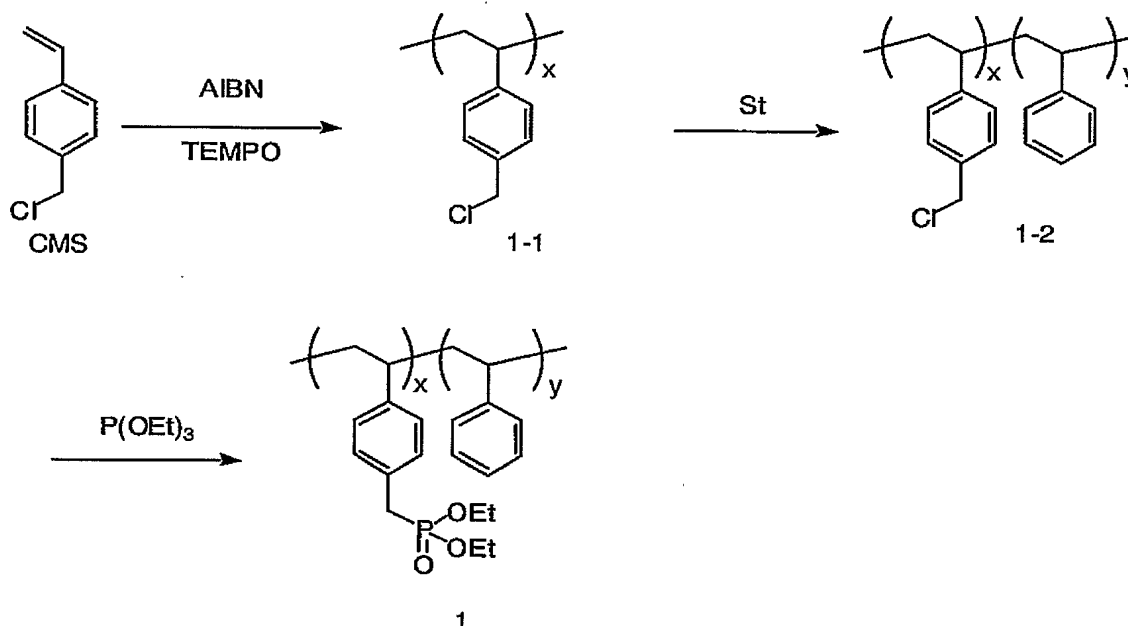
【0043】

<共重合体 1 の製造>

共重合体 1 を、以下の合成ルートで製造した。

【0044】

【化 6】



【0045】

<ポリ(4-クロロメチルスチレン) (1-1) の合成>

三方コックを備えた 50 mL のナス型フラスコに 4-クロロメチルスチレン (CMS) 1.5 g (9.8 mmol)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 32 mg (0.20 mmol)、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ (TEMPO) 61 mg (0.39 mmol) を入れ、Freeze-thaw サイクルにより脱気した後アルゴン置換を行った。反応器を 125℃ のオイルバスに入れ 4.5 時間撹拌した。反応液を室温に冷却し、テトラヒドロフラン (THF) で希釈後メタノール中に滴下してポリマーを沈澱させた。メタノールを交換しながら 1 日撹拌して生成ポリマーを洗浄し、ろ過によりポリマーを回収した。減圧下室温で 12 時間乾燥し、4.1 g (転化率: 27%) のポリマー (1-1) を得た。THF/メタノールで再沈澱を繰り返し精製した後、減圧下室温で乾燥した。

$M_n = 1.63 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.65$

¹H-NMR (400 MHz、CDCl₃): 6.2-7.2 (br, 4H、CH in aromatic)、4.5 (br, 2H、CH₂Cl)、2.5-1.2 (br, 3H、-CH₂-CH-).

【0046】

<ポリ(4-クロロメチルスチレン)-b-ポリスチレン (1-2) の合成>

三方コックを備えた 50 mL のナス型フラスコにスチレン (St) 10 g (96 mmol) とポリ(4-クロロメチルスチレン) (1-1) 3.0 g を入れ、Freeze-thaw サイクルにより脱気した後アルゴン置換を行った。反応器を 125℃ のオイルバスに入れ 25 時間撹拌した。反応液を室温に戻し、THF で希釈後メタノール中に滴下してポリマーを沈澱させた。メタノールを交換しながら 1 日撹拌して生成ポリマーを洗浄し、ろ過によりポリマーを回収した。減圧下室温で 24 時間乾燥し、13 g (転化率: 100%) のポリマー (P-2) を得た。THF/メタノールで再沈澱を繰り返し精製した後、減圧下室温で乾燥した。NMR より CMS の導入量を 19 mol% と決定した。

$M_n = 3.44 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.71$

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) : δ 6.8–7.2 (br, 2.4H、CH in aromatic)、6.2–6.8 (br, 2H、CH in aromatic)、4.5 (br, 1.1H、 CH_2Cl)、2.5–1.2 (br, 3H、 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$)

【0047】

<ポリ(4-ビニルベンジルホスホン酸ジエチル)-b-ポリスチレン(共重合体1)の合成>

還流冷却器を備えた100mLのナス型フラスコに亜リン酸トリエチル20g (120mmol) およびポリ(4-クロロメチルスチレン)-b-ポリスチレン(1-2) 8.0gを入れ、100℃で一週間撹拌した。反応液を室温に戻し未反応の亜リン酸トリエチルを減圧留去した後、メタノール中に滴下してポリマーを沈澱させた。THF/n-ヘキサンにより再沈澱を繰り返し行いデカンテーションによりポリマーを回収した。減圧下室温で12時間乾燥し、3.6gの表題ポリマーを得た。NMRにおいて4.5ppmのクロロメチル基に起因するシグナルが完全に消失したことから反応が完結したことを確認した。また、NMRよりP含有モノマー単位の導入率を全モノマー単位に対して10mol%と決定した。

$M_n = 3.85 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.41$

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3) : δ 6.8–7.2 (br, 2.4H、CH in aromatic)、6.2–6.8 (br, 2H、CH in aromatic)、3.8–4.0 (br, 2.4H、 $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$)、2.8–3.2 (br, 1.2H、 $-\text{CH}_2\text{P}$)、2.5–1.2 (br, 3H、 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$)、0.9–1.2 (br, 4.4H、 $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$)

$^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) : δ 27.4ppm

【0048】

<共重合体1のキャラクタリゼーション>

共重合体1のDSC(示差走査熱量分析)測定およびTG(熱重量分析)測定の結果を表2に示す。DSCは10℃/minの昇温および降温速度で測定し、昇温測定、降温測定それぞれ三回測定を行ってデータの再現性を確認した。DSC測定の結果、本共重合体には二つの明瞭なガラス点移転が観察され、相分離構造を示すことが確認された。また、TG測定を昇温速度10℃/minで行った結果、本共重合体の分解温度(10%重量減時の温度)は344℃であり、非常に高い熱安定性を示すことが確認された。

【0049】

【表2】

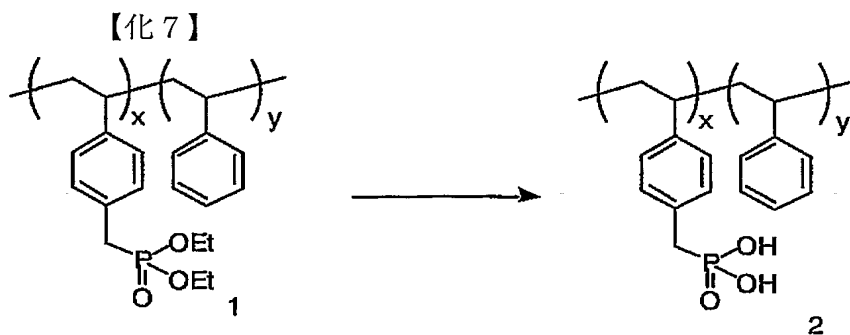
表 2			
	第一ガラス転移点 (Tg): °C	第一ガラス転移点 (Tg): °C	10%重量減温度: °C
1	46	106	344

【実施例2】

【0050】

<ポリ(4-ビニルベンジルホスホン酸)-b-ポリスチレン(共重合体2)の製造>
共重合体2を、以下の合成ルートにより製造した。

【0051】



【0052】

アルゴン雰囲気下で、50 mL のナス型フラスコにジメチルスルフィド 1.8 mL (25 mmol) を入れ氷浴で冷却した。これに 4.6 mL (70 mmol) のメタンスルホン酸をゆっくりと滴下した。ついで、実施例 1 に従って製造された共重合体 1 (2.0 g) のトルエン溶液 (5 mL) をゆっくりと滴下した。反応液を室温に戻し、4 日間撹拌した。スルフィドとトルエンを減圧留去した後、スラリー状の反応物に水を加えポリマーを沈澱させた。水中で撹拌しポリマーを洗浄した後、ろ過により回収し、室温・常圧で 2 日間乾燥した。MNR 測定 (溶媒: DMSO- d_6) より加水分解の進行を確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、DMSO- d_6) : δ 6.8–7.2 (br, 2.4 H、CH in aromatic)、6.2–6.8 (br, 2 H、CH in aromatic)、2.8–3.2 (br, 1.2 H、 $-\text{CH}_2\text{P}$)、2.5–1.2 (br, 3 H、 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$)

$^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO- d_6) : δ 22.2 ppm

【実施例 3】

【0053】

<共重合体 1 および共重合体 2 の合成>

共重合体 1 および共重合体 2 は、先にホスホリル基をもつモノマーを合成し、該モノマーを重合して得ることも可能である。以下にモノマーの合成法とマクロイニシエーターの合成法について述べる。

【0054】

<4-ビニルベンジルホスホン酸ジエチルの合成>

50 mL の三口ナス型フラスコに亜リン酸トリエチル 15 g (90 mmol)、4-クロロメチルスチレン 11 g (75 mmol) およびヒドロキノン (100 mg) を入れ、100 °C で 44 h 撹拌した。反応液を室温に冷却し、未反応の亜リン酸トリエチルと CMS を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (CH₂Cl₂/アセトン=10/1) により精製した。無水硫酸ナトリウムにより乾燥した後、エバポレーションにより溶媒を留去して目的物である無色のオイル 12 g (61%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、CDCl₃) : δ 7.35 (d、J=8.0 Hz、2 H、CH in aromatic)、7.24 (d、J=8.0 Hz、2 H、CH in aromatic)、6.67 (dd、J=17.6 Hz、J=10.8 Hz、1 H、CH₂=CH-)、5.73 (dd、J=17.6 Hz、J=0.8 Hz、1 H、trans-CH₂=CH-)、5.23 (d、J=10.8 Hz、1 H、cis-CH₂=CH-)、4.00 (m、4 H、OCH₂)、3.13 (d、J=22 Hz、2 H、PCH₂)、1.26 (t、J=2.0 Hz、6 H、CH₃) .

GC/MS: 254 (M⁺)

【0055】

<ポリ (4-ビニルベンジルホスホン酸ジエチル) の合成>

三方コックを備えた 50 mL のナス型フラスコに 4-ビニルベンジルホスホン酸ジエチル 5.0 g (20 mmol)、過酸化ベンゾイル (BPO) 48 mg (0.20 mmol)、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ (TEMPO) 41 mg (0.26 mmol) を入れ、Freeze-thaw サイクルにより脱気した後アルゴ

ン置換を行った。反応器を125℃のオイルバスに入れ24時間攪拌した。反応液を室温に冷却し、テトラヒドロフラン (THF) で希釈後ヘキサン中に滴下してポリマーを沈澱させた。ヘキサンを交換しながら1日攪拌して生成ポリマーを洗浄し、デカンテーションによりアメ状ポリマーを回収した。減圧下室温で12時間乾燥し、3.0 g (転化率: 60%) のポリマーを得た。沸騰エーテル中で攪拌し精製した後、減圧下室温で乾燥した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 6.2–7.0 (br, 4H, CH in aromatic), 4.0 (br, 4H, OCH_2), 3.1 (br, 2H, CH_2P), 2.0–1.2 (br, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$), 1.1 (br, 6H, CH_3)

【0056】

このマクロイニシエーターを用いて、実施例1と同様に共重合することで、共重合体1が得られた。また、実施例2と同様に加水分解を行うことで、共重合体2が得られた。得られた共重合体は、どちらも実施例1あるいは実施例2で得られた共重合体とほぼ同じ物性を示し、合成ルートの違いによる影響は認められなかった。

【実施例4】

【0057】

<共重合体1の薄膜作製>

実施例1に従って製造された1.0 gの共重合体1を3 mLのトルエンに加え、室温で12時間攪拌して均一溶液とした。この溶液を5 cm x 5 cm x 1 mmのフッ素樹脂製の容器に流し込み、水平を厳密に保持しながら常圧下室温にて24時間風乾しトルエンを留去した。60℃で8時間減圧乾燥し溶媒を完全に留去した後、120℃で12時間アニーリングを行った。この試料を室温まで徐冷し容器より剥離すると、透明で均一な膜を得た。得られた膜の厚さをマイクロメータで測定し、膜厚が160 μm であることを確認した。

【実施例5】

【0058】

<共重合体2の薄膜作製>

実施例2に従って製造された500 mgの共重合体2を3 mLのN-メチルピロリドンに加え、室温で12時間攪拌して均一溶液とした。この溶液を5 cm x 5 cm x 1 mmのフッ素樹脂製の容器に流し込み、水平を厳密に保持しながら常圧下室温にて24時間風乾した。60℃で12時間減圧乾燥し溶媒を完全に留去した後、120℃で12時間アニーリングを行った。この試料を室温まで徐冷し容器より剥離すると、透明な均一な膜を得た。得られた膜の厚さをマイクロメータで測定し、膜厚が95 μm であることを確認した。

【実施例6】

【0059】

<共重合体2の薄膜作製>

共重合体2の薄膜は、実施例4で述べた共重合体1の薄膜を加水分解することでも得ることができる。以下に、共重合体1の薄膜を加水分解して共重合体2の薄膜を作製する方法について述べる。

【0060】

セパラブルフラスコに共重合体1の薄膜を入れ、1 M-硫酸中で24時間煮沸した。純水中で1時間煮沸した後、純水中室温で1日攪拌・洗浄した。常圧下室温で2日間乾燥し、共重合体2の薄膜を得た。この膜の一部を重クロロホルムに溶解しNMRを測定し、全ホスニル基の25%~32%が加水分解したことを確認した。

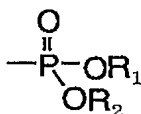
【書類名】要約書

【課題】 安価で化学的安定性に優れ、機械的強度が高く、さらにハロゲン元素を含まず廃棄時における環境負荷の低い高分子および組成物、成形体を提供する。

【解決手段】 少なくとも二つのポリマーセグメントを含む共重合体であって、少なくとも一つのポリマーセグメントが下記一般式(1)で示されるホスホリル誘導体を含み、少なくとも一つのポリマーセグメントがホスホリル誘導体を含まないことを特徴とする共重合体を用いる。

【化8】

(1)



(R₁、R₂は、それぞれ独立に、炭化水素、芳香環、水素、金属またはオニウムイオンを示す。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 5 3 0 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 2 3 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号
氏 名	株式会社荏原製作所